

( 続紙 1 )

京都大学	博士 (エネルギー科学)	氏名	王 嘉偉
論文題目	Thermal degradation reactivity of cellulose and hemicellulose in Japanese cedar and Japanese beech wood cell walls (スギ及びブナ木材細胞壁中でのセルロースとヘミセルロースの熱分解反応性)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、スギ (針葉樹) とブナ (広葉樹) の細胞壁中でのセルロースとヘミセルロース (キシランとグルコマンナン) の熱分解反応性について検討したものであり、7章からなっている。</p> <p>第1章は序論であり、木材の構成成分、細胞壁構造及びバイオマスの熱化学変換、既往の研究をまとめ、研究の目的及び意義を述べている。</p> <p>第2章では、ヘミセルロースの一種であるキシランに結合するウロン酸基の熱分解への影響について市販のキシランを用いて検討した。市販のキシラン中のウロン酸基はナトリウム (Na) 塩として存在しており、脱塩処理により酸型のウロン酸基を含む試料を調製し、両者の熱分解反応性を比較・検討した。熱分解反応性の評価については、熱重量 (TG) 分析を行うとともに、TG 分析と同じ加熱速度 (10°C/分) で一定温度にまで昇温加熱し、残渣中に含まれるキシラン量を加水分解性糖として定量評価することで、キシラン中のキシロース単位の熱分解挙動を調べた。このようなアプローチにより、TG 分析における重量減少挙動をキシランの熱分解と併せて議論することが可能である。検討の結果、ウロン酸及びその Na 塩がそれぞれ酸及び塩基触媒として作用することで、キシロース単位の熱分解が促進されることが明らかになった。本結果は、熱分解-ガスクロマトグラフ/質量分析 (Py-GC/MS) による生成物組成の違いからも支持された。また、ウロン酸基の作用が、木材細胞壁中での多糖成分の熱分解反応性を調べる上での一つの着眼点となり得ることが提示された。</p> <p>第3章では、断面の一辺が 10 nm 程度の結晶性のセルロースマイクロフィブリルを非晶性のマトリックス (ヘミセルロースとリグニン) が取り囲むナノ複合である木材細胞壁中でのヘミセルロースとセルロースの熱分解反応性について検討した。スギ (針葉樹) とブナ (広葉樹) を選定し、単離ヘミセルロース及び綿セルロースと比較・検討した結果、いずれの樹種においても単離物では高い反応性を示すキシランが木材中では安定であり、逆にグルコマンナンの反応性がブナで著しく高いなど、細胞壁中ではヘミセルロースの反応性が大きく変化しており、その影響がスギとブナで異なることを初めて明らかにした。また、スギとブナはそれぞれ針葉樹及び広葉樹に特徴的な TG 曲線を示したが、このような相違がこれまで信じられてきたヘミセルロースによるものではなく、セルロースの反応性の違いに起因することを明らかにした。すなわち、ブナではヘミセルロースとセルロースの熱分解が異なる温</p>			

度域で独立して起こるのに対し、スギでは両者の熱分解が同期して進行する傾向があることが明らかになった。

第4章では、ウロン酸基を塩型から酸型に変化させた際に、近傍に存在する多糖成分の熱分解反応性が変化することを利用して、木材細胞壁中でのウロン酸基の存在位置について検討した。その結果、樹種によりその分布は異なり、ウロン酸基が、ブナではキシランとグルコマンナンの近傍に、一方スギではグルコマンナンとセルロースの近傍に存在していることが示唆された。従来、針葉樹ではセルロースマイクロフィブリルの表面にグルコマンナンが配置する細胞壁モデルが提案されてきたが、本実験結果より、キシラン、グルコマンナン、セルロースの3者が密接に凝集する新たな針葉樹の細胞壁モデルが提案された。

第5章では、リグニンを除去したホロセルロースを木材より調製し、その熱分解挙動を未処理木材と比較・検討することで、リグニンの影響について検討した。その結果、いずれの木材においても、リグニンを除去することでヘミセルロースの熱分解反応性が単離物と同レベルに変化することがわかり、リグニンの物理的な拘束作用が細胞壁中での多糖類の特異な配置を固定し、ヘミセルロースの熱分解反応性を決めている機構が示唆された。また、脱リグニンにより、木材中のセルロースが綿のセルロースよりも低温で熱分解するようになり、その熱分解が低温モードと高温モードの2つの温度域で起こるようになることが判明した。これについては、セルロースマイクロフィブリルがマトリックスの影響を受けて熱分解するようになるためと考えられた。

第6章では、ボールミル処理した木材の熱分解挙動について検討した結果、ボールミル処理によりリグニン中のエーテル構造が開裂し、ヘミセルロースとセルロースの熱分解反応性が高まることが明らかになった。また、セルロースが2つの温度域で熱分解するようになったが、これらの結果は、リグニンによる物理的な拘束から解放されたためと考えられた。一方、ボールミル処理木材では、グルコマンナンの反応性が向上し、キシランと同様の温度域で熱分解されるようになることがわかり、ボールミル処理によりウロン酸基がマトリックス中で均一に分布するようになることでその影響がグルコマンナンにも及ぶようになったためと考えられた。

第8章（結論）では、本研究で得られた成果についてまとめている。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

木材は中空の細胞により構成され、厚さ数  $\mu\text{m}$  のその細胞壁は、断面の一辺が 10 nm 程度の結晶性のセルロースマイクロフィブリルをヘミセルロースとリグニンよりなる非晶性のマトリックスが取り囲むナノ複合構造を有している。本論文では、スギ（針葉樹）とブナ（広葉樹）を選定し、細胞壁中でのセルロースとヘミセルロース（キシランとグルコマンナン）の熱分解反応性について検討したものであり、得られた成果は以下の通りである。

- 1) キシランに結合しているウロン酸基及びその Na 塩の触媒作用により、キシラン分子鎖中のキシロース単位の熱分解が促進されることを明らかにし、ウロン酸基の影響が木材細胞壁の熱分解を検討する上での一つの着眼点となり得ることを提示した。
- 2) 木材の熱分解挙動の評価には、昇温過程における熱重量減少 (TG) 分析がよく用いられており、その挙動が針葉樹と広葉樹で異なることが知られている。しかしながら、構成成分の熱分解挙動と併せて明確に議論された例はなかった。そこで、TG 分析と同じ昇温条件で木材の熱分解を行い、各温度での加熱残渣に残存する加水分解性糖を定量することで、構成多糖の熱分解反応性を評価した。その結果、いずれの樹種においても、単離物と比べて細胞壁中ではヘミセルロースの反応性が大きく変化しており、その影響がスギとブナで異なることを初めて明らかにした。また、スギとブナの TG 曲線の相違が、これまで信じられてきたヘミセルロースによるものではなく、セルロースの反応性の違いに起因することも判明した。さらに、その理由については、多糖成分とウロン酸基がスギとブナで異なる特異な配置をとっていることに起因することを明らかにした。
- 3) 脱リグニン処理及びボールミル処理木材を用いて検討した結果、脱リグニンあるいはリグニン分子鎖の開裂により、キシランとグルコマンナンの反応性が単離物と同等のレベルに変化することがわかり、リグニンによる物理的な拘束作用が木材中のヘミセルロースの熱分解反応性を決める重要な因子であることを明らかにした。

以上、本論文は、細胞壁中でヘミセルロースとセルロースがスギとブナで異なる特異な配置をとり、リグニンがその可動性を制限することでこれらの熱分解反応性が決まっていることを明らかにしており、木材のナノ細胞壁構造の理解及び熱化学変換のための指針を提案するものである。したがって、バイオエネルギーに関わる学術領域に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（エネルギー科学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和 3 年 4 月 28 日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。

論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文の全文は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 令和 年 月 日以降